



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

# ⑫ **Offenlegungsschrift** ⑩ **DE 100 36 533 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 100 36 533.7  
⑱ Anmeldetag: 27. 7. 2000  
④③ Offenlegungstag: 14. 2. 2002

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 08 G 77/46**  
C 08 G 77/54  
C 08 L 83/12  
C 08 L 83/14  
C 09 D 183/12  
C 09 D 183/14  
C 11 D 3/30  
A 61 K 7/06

**DE 100 36 533 A 1**

⑦① Anmelder:  
GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG, 40699 Erkrath,  
DE

⑦② Erfinder:  
Lange, Horst, Dr., 44879 Bochum, DE; Wagner,  
Roland, Dr., 51061 Köln, DE; Witossek, Anita, 40764  
Langenfeld, DE; Stachulla, Karl-Heinz, 51379  
Leverkusen, DE; Teuber, Siegfried, 47799 Krefeld,  
DE; Schnering, Albert, 51067 Köln, DE; Möller,  
Annette, 51381 Leverkusen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

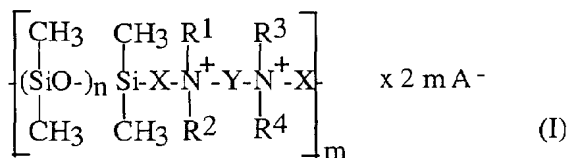
DE	37 19 086 C1
DE	37 05 121 A1
DE	29 12 485 A1
US	55 69 732 A
US	53 70 971 A
US	53 00 167 A
US	52 48 783 A
US	53 06 434

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

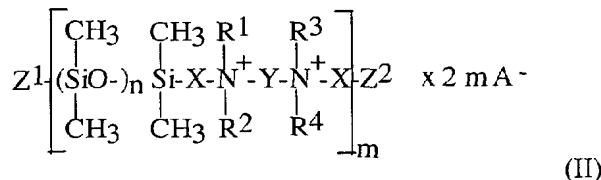
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von polyquaternären Polysiloxanen und deren Verwendung als waschbeständige hydrophile Weichmacher

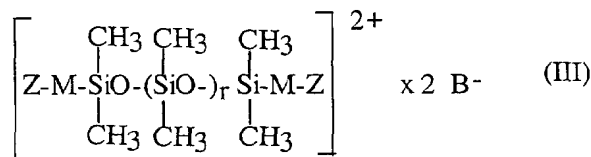
⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller cyclischer polyquaternären Polysiloxan-Polymeren der allgemeinen Formel (I)



und/oder lineare Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



oder diquaternäre Polysiloxane der allgemeinen Formel (III)



die als waschbeständige hydrophile Weichmacher eingesetzt werden können.

**DE 100 36 533 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polyquaternären Polysiloxanen und deren Verwendung als waschbeständige hydrophile Weichmacher.

5 [0002] Polysiloxane, die Aminogruppen enthalten und als textile Weichmacher verwendet werden, sind bereits aus der EP-A-441 530 bekannt. Die US 5 591 880 und US 5 650 529 offenbaren die Einführung von durch Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten modifizierten Aminostrukturen als Seitenketten, die eine Verbesserung des Effekts als textiler Weichmacher hervorrufen. Die Alkylenoxideinheiten erlauben hierbei die gezielte Einstellung der hydrophilen-hydrophoben Balance. Nachteilig bei der Herstellung der Verbindungen in der Synthese ist die schwierige eingeschlossene Veresterung von Aminoalkoholen mit siloxangebundenen Carbonsäuregruppen. Zusätzliche Schwierigkeiten ergeben sich bezüglich der weichmachenden Eigenschaften durch die generelle Kammstruktur der Produkte. Die US 5 807 956 und die 10 US 5 981 681 beschreiben zur Beseitigung dieser Nachteile, daß  $\alpha,\omega$ -epoxydmodifizierte Siloxane mit  $\alpha,\omega$ -aminofunktionalisierten Alkylenoxiden umgesetzt werden sollen, und diese Produkte als hydrophile Weichmacher einzusetzen.

[0003] Zur Verbesserung der Substantivität sind Versuche unternommen worden, quaternäre Ammoniumgruppen in 15 alkylenoxidmodifizierte Siloxane einzuführen. Verzweigte alkylenoxidmodifizierte quaternäre Polysiloxane können durch Kondensation von  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Polysiloxanen und Trialkoxysilanen synthetisiert werden. Die quaternäre Ammoniumstruktur wird über das Silan eingebracht, wobei das quaternäre Stickstoffatom durch Alkylenoxideinheiten substituiert ist, wie in der US 5 625 024 offenbart. Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte quaternäre Polysiloxane sind bereits in der US 5 098 979 beschrieben. Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Chlorhydrinderivate überführt. Daran schließt sich eine Quaternierung mit tertiären Aminen an. Nachteilig an dieser Synthese ist die Verwendung von Epichlorhydrin und die relativ geringe Reaktivität der Chlorhydrin-Gruppierung während der Quaternierung.

[0004] Aus diesem Grund werden die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit 20 Chloressigsäure verestert. Durch die Carbonylaktivierung kann die abschließende Quaternierung erleichtert vollzogen werden, wie in der US 5 153 294 und der US 5 166 297 offenbart.

[0005] Einen grundsätzlich anderen Ansatz offenbart die DE-OS 32 36 466. Die Umsetzung von OH-terminierten Siloxanen mit quaternäre Ammoniumstrukturen enthaltenden Alkoxysilanen liefert reaktive Zwischenprodukte, die mit geeigneten Vernetzungsagenzien, wie Trialkoxysilanen, auf der Faseroberfläche zu waschbeständigen Schichten vernetzen sollen. Ein wesentlicher Nachteil dieses Ansatzes ist es, daß die über Stunden notwendige Stabilität eines wässrigen 30 Ausrüstungsbades nicht garantiert werden kann und unvorhergesehene Vernetzungsreaktionen im Bad bereits vor der Textilausrüstung auftreten können.

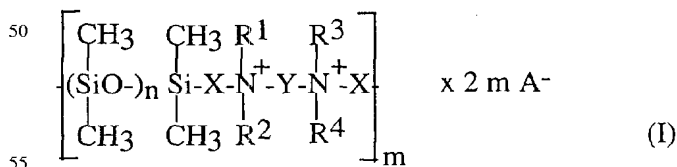
[0006] Die EP-A-0 282 720 beschreibt polyquaternäre Polysiloxan-Polymere, deren Herstellung durch Reaktion von  $\alpha,\omega$ -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren und Verwendung in kosmetischen Zubereitungen als Haarbehandlungsmittel.

35 [0007] Aus dem Stand der Technik sind keine befriedigenden Lösungen für das Problem gefunden worden, den für fortschrittliche Silicone typischen weichen Griff und die ausgeprägte Hydrophilie nach Erstausrüstung eines Textilmaterials auch dann zu gewährleisten, wenn dieses dem Angriff aggressiver Detergenzienformulierungen im Verlauf wiederholter Waschprozesse bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur ausgesetzt wird.

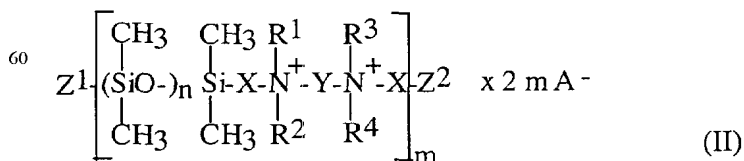
40 [0008] In der EP-A-0 282 720 wird ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen, beschrieben, in der die Reaktion von  $\alpha,\omega$ -Diepoxiden mit di-tertiärem Aminen in Gegenwart von Säuren zu polymeren Strukturen erfolgt. Eine Herstellung über quaternäre Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup>-Gruppen ist nichts offenbart worden.

45 [0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb gewesen, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von polyquaternären Polysiloxan-Polymere und weitere Applikationen für diese Verbindungen zur Verfügung zu stellen. Hierbei handelt es sich um die Applikationen auf Textilien, da Silicone einen silicontypischen weichen Griff und eine ausgeprägte Hydrophilie verleihen, wobei dieses Eigenschaftsbild auch nach Einwirkung von Detergenzienformulierungen, nach wiederholten Waschprozessen bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur nicht verloren geht.

[0010] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es dementsprechend gewesen, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung der di- oder polyquaternären Polysiloxan-Polymere der allgemeinen Formel (I)

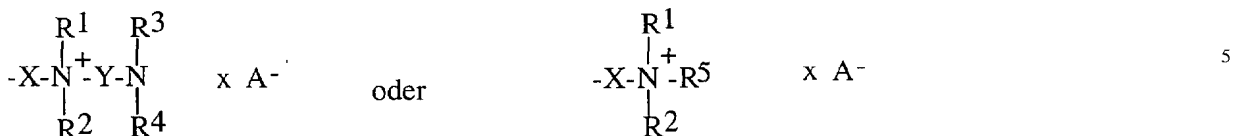


und/oder lineare Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann, Z<sup>1</sup> ein H, OH, ein Alkyl- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrest-

stes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes



hat, wobei  $\text{R}^5$  ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylrest,  $\text{Z}^1$  die Gruppe



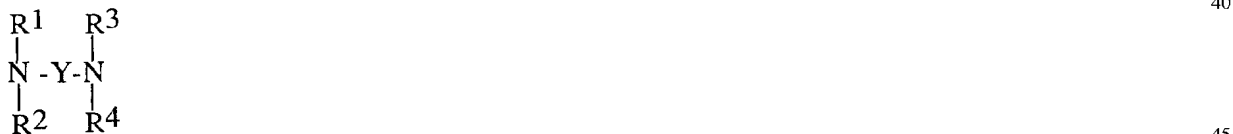
$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylreste oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  Bestandteile eines verbrückenden Alkylrestes sein können,  $\text{A}^-$  ein anorganisches oder organisches Anion ist,  $n$  5 bis 20 und,  $m$  ganze Zahl  $\geq 1$ , und durch die Umsetzung von  $\alpha,\omega$ -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel



mit, bezogen auf SiH-Gruppen 1,0 bis 1,5 mol eines Epoxides, mit endständigen olefinischen Bindungen, worin das Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome besitzt und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C umgesetzt wird, der Überschuß an olefinischem Epoxid entfernt, und das Reaktionsprodukt mit einer Mischung aus einem tertiären Amin der Formel



und einem di-tertiären Amin der Formel



in Gegenwart von Säuren HA bei 40 bis 120°C umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von Epoxidgruppen zu tertiären Aminogruppen und zu den Säuren HA 1 : 1 : 1 beträgt.

**[0011]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die tertiären und di-tertiären Amine in einem molaren Verhältnis, bezogen auf Aminogruppen, von 0,001 zu 0,999 bis 0,9 zu 0,1 eingesetzt.

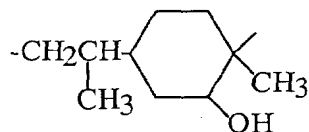
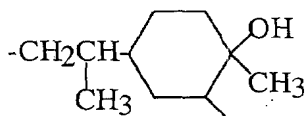
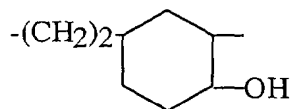
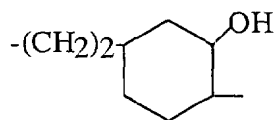
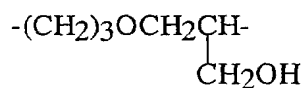
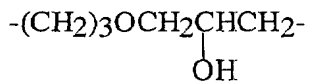
**[0012]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt molare Verhältnisse der Aminogruppen der tertiären Aminen zu den di-tertiären Aminen verwendet von 0,001 zu 0,999 bis 0,5 zu 0,5.

**[0013]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein molares Verhältnis von 0,01 zu 0,99 bis 0,2 zu 0,8 eingesetzt.

**[0014]** Die Struktur der tertiären Amine ergibt sich aus den Definitionen für  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^5$ . In einer bevorzugten Ausführungsform werden Trimethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylpropylamin, Dimethylbutylamin, Dimethylhexylamin, Dimethyloctylamin, Dimethyldecylamin, Dimethyldodecylamin, Dimethyltetradecylamin, Dimethylhexadecylamin, Dimethyl-octadecylamin verwendet.

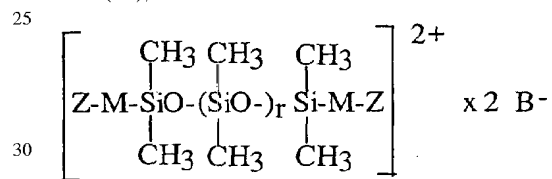
**[0015]** Vorzugsweise werde als Anion  $\text{B}^-$  physiologisch vertretbare anorganische Reste aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat oder Sulfat, oder organische Reste aus der Gruppe bestehend aus Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat oder Oleat verwendet.

**[0016]** In einer weiteren Variante des vorliegenden Herstellungsverfahrens werden bevorzugt für die Verbindungen der Formel (I) und (II) für den Rest X



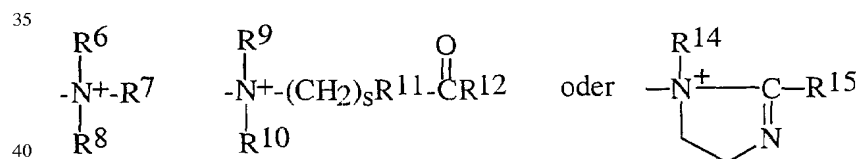
verwendet, die in der EP-A-0 282 720 bereits beschrieben worden sind. In einer weiteren Ausführungsform wird für Y -  $(\text{CH}_2)_o$ -, mit einem Wert o bevorzugt von 2 bis 6 verwendet. Besonders bevorzugt wird für die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  Methyl verwendet.

**[0017]** Ein weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind diquarternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (III),

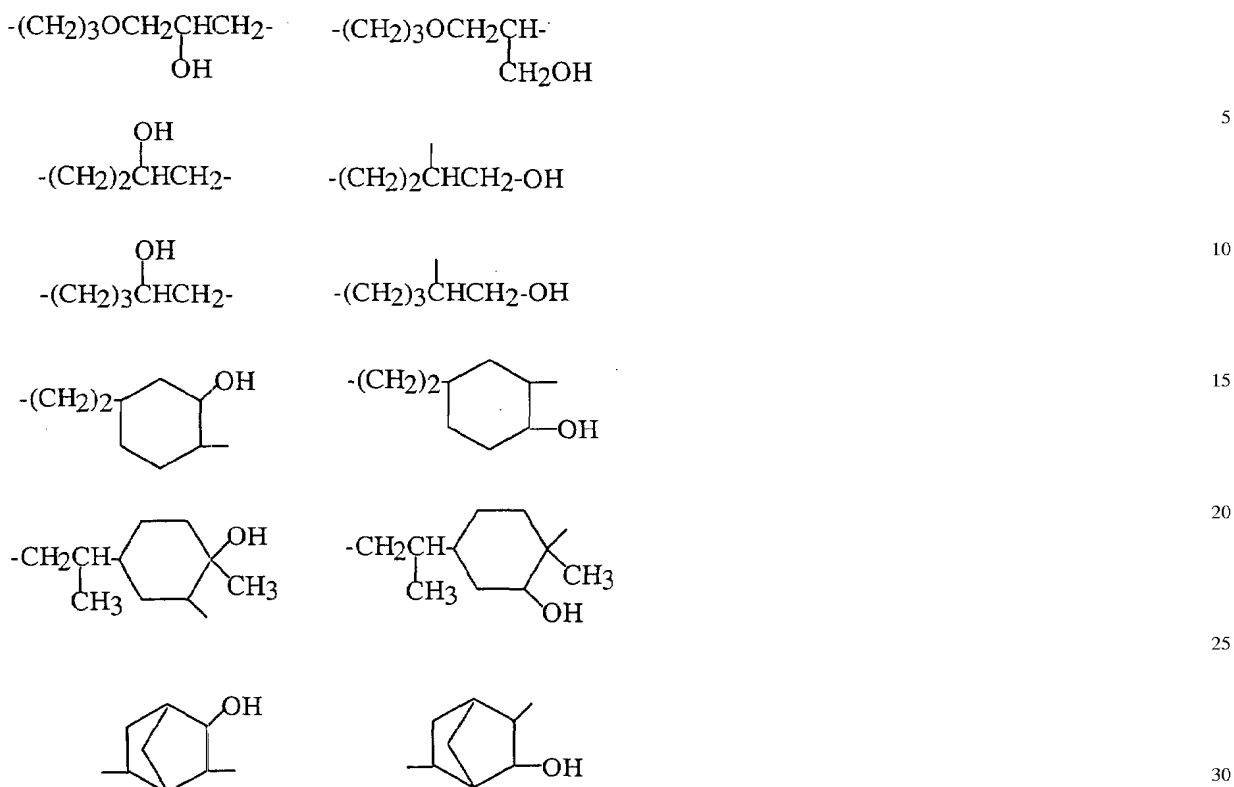


(III)

worin Z



$\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylreste oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylreste, und die Alkyl- oder Alkylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylreste oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylreste, und die Alkyl- oder Alkylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,  $\text{R}^{11}$  -O- oder -NR<sup>13</sup>- Rest,  $\text{R}^{13}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest oder Wasserstoffrest, S 2 bis 4, M ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe



**[0018]** Die Reste  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ , sowie die Reste  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  können im Molekül gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind solche Verbindungen, bei denen zwei der Reste  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  niedere Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und der verbleibende dritte Rest ein langkettiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen ist. Unter den langkettigen Kohlenwasserstoffresten sind insbesondere gesättigte und ungesättigte verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffreste bevorzugt, die sich von den natürlich vorkommenden Fettsäuren ableiten. 35

**[0019]** Liegen die Reste  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{12}$  nebeneinander vor, sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, bei denen  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  einen niederen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und der Rest  $\text{R}^{12}$  von einer Fettsäure  $\text{R}^{12}\text{COOH}$  abgeleitet ist, die mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist.

**[0020]** In EP-A-0 282 720 und DE-PS 37 19 086 wird die Verwendung der jeweils offenbarten Verbindungen in kosmetischen Formulierungen, speziell in der Haarpflege beschrieben. Als Vorteile werden generell eine verbesserte Kämmbarkeit, ein guter Glanz, eine hohe antistatische Effektivität und bevorzugt in EP-A-0 282 720 eine verbesserte Auswaschbeständigkeit genannt. 40

**[0021]** Die letztgenannte Eigenschaft ist nicht mit einer Waschbeständigkeit in erfindungsgemäßem Sinne gleichzusetzen. Während sich die Auswaschbeständigkeit aus Haaren auf den kurzzeitigen Angriff von vornehmlich Wasser und sehr milden, die Haut nicht irritierenden Tensiden bezieht, haben waschbeständige, hydrophile Weichmacher für Textilien dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und Schmutzlösevermögen zu widerstehen. Diesen Tensidsystemen werden in modernen Waschmitteln stark alkalische Komplexbildner, oxydativ wirkende Bleichmittel und komplexe Enzymsysteme hinzugefügt. Die Einwirkung erfolgt häufig über Stunden bei erhöhten Temperaturen. Aus diesen Gründen heraus ist eine Übertragung von Erfahrungen aus dem Kosmetikbereich auf das Gebiet der waschbeständigen Textilweichmacher nicht möglich. Die DE-OS 32 36 466 offenbart, daß zur Erzielung einer waschbeständigen Textilausrüstung auf vernetzungsfähige Systeme zurückzugreifen gewesen wäre. 50

**[0022]** Es war weiterhin nicht ableitbar, daß die Verbindungen gemäß EP-A-0 282 720 und DE-PS 37 19 086 in vorteilhafter Weise als interne Weichmacher in auf anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Wäsche von Textilien und Fasern benutzt werden können. Für diesen Fall gelten ebenfalls die zu den aggressiven Waschmittelsystemen, den erhöhten Temperaturen und langen Einwirkzeiten gemachten Überlegungen. 55

**[0023]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der polyquaternären Polysiloxan-Polymeren gemäß der allgemeinen Formeln (I) bis (III) als Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in aus nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche gewesen. 60

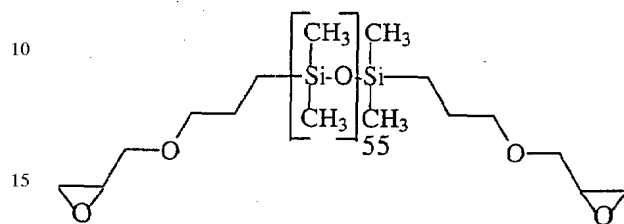
**[0024]** Des weiteren können die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formeln (I) bis (III) für die Erstausrüstung von Fasern und Textilien, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Wäschen, verwendet werden. 65

#### Beispiele

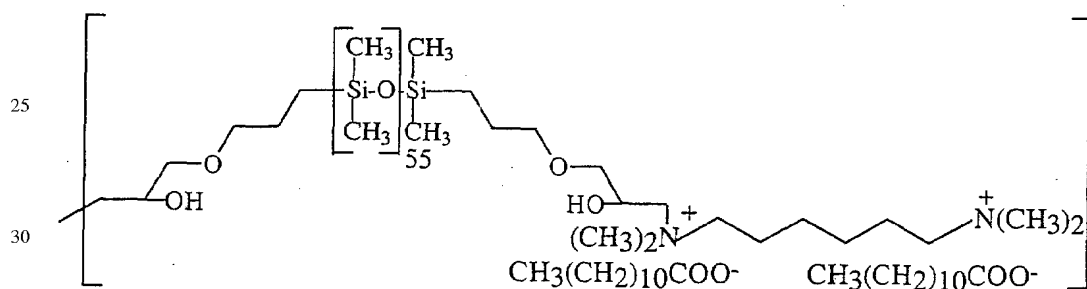
**[0025]** Die nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

## Beispiel 1

[0026] 1a) In einem 1-Liter-Dreihalskolben wurden 28 g Wasser und 12,2 g (0,14 mol Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 5 Minuten wurden 56,1 g (0,14 mol) Dodecansäure in Form einer 50%igen Lösung in 2-Propanol zugesetzt. Nach Erwärmung des Ansatzes auf 50°C tropfte man innerhalb von 25 Minuten 313,5 g (0,14 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung

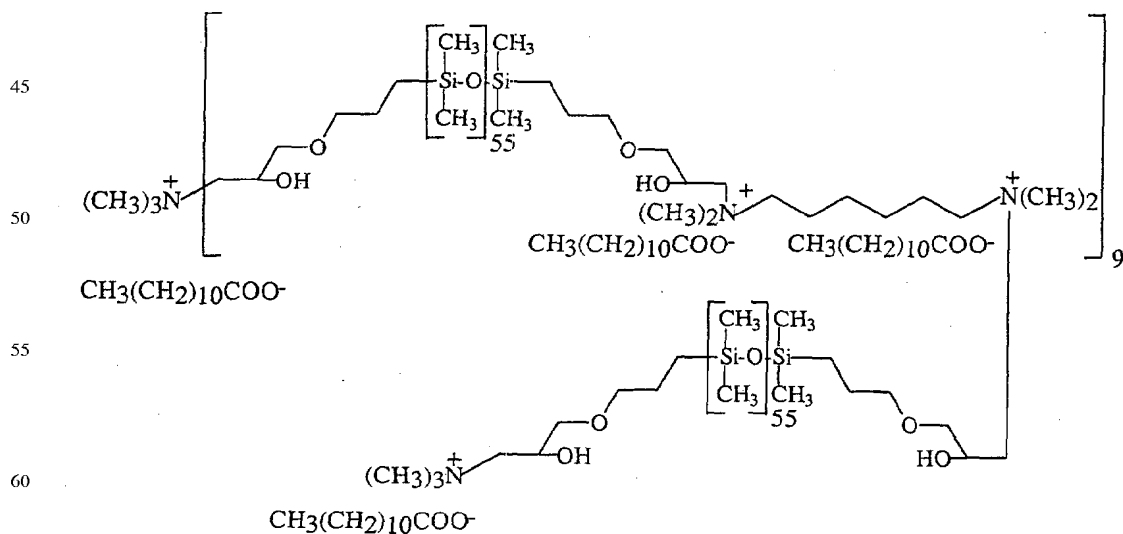


und 35 ml 2-Propanol zu. Die trübe Mischung wurde 6 Stunden unter Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Entfernung aller bis 100°C und bei 2 mm Hg in Vakuum flüchtigen Bestandteile erhielt man 346,7 g eines hellbraunen, klaren und fließfähigen Materials der Struktur



## Beispiel 2

[0027] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, nur mit dem Unterschied, daß eine Mischung aus 10,96 g (0,126 mol Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 2,06 g (0,014 mol Aminogruppen) einer 40gew.-%igen Lösung von Trimethylamin in Wasser verwendet wurden. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile wurde 351,4 g einer gelb-hellbraunen, viskosen und leicht leicht trüben Substanz der durchschnittlichen Zusammensetzung



erhalten.

## Beispiel 3

[0028] Zum Nachweis der Eignung als waschbeständige, hydrophile Weichmacher wurde weißer Baumwolljersey der

nachfolgend beschriebenen Behandlung mit auf den quarternären Ammoniumsalzen gemäß Beispielen 1 und 2 beruhenden Formulierungen unterworfen. Zum Vergleich wurde ein auf den Patenten US 5 807 956 und US 5 981 681 beruhender und kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher benutzt. Es wurden zunächst folgende klare Stammformulierungen hergestellt:

Beispiel 1	Beispiel. 2	Vergleichsbeispiel* kommerziell
20,0 g Beispiel 1	20,0 g Beispiel 2	20,0 g Siloxanweichmacher
0,4 g Essigsäure	0,4 g Essigsäure	0,2 g Essigsäure
5,0 g Renex 36® ICI	5,0 g Renex 36® ICI	
74,6 g dest. Wasser	74,6 g dest. Wasser	79,8 g dest. Wasser

\* gemäß US 5807956/US 5981681

[0029] 20 g dieser Stammformulierungen wurden in 980 g destilliertem Wasser gelöst. Anschließend erfolgt mit diesen effektiv 0,4% Siloxanwirkstoff enthaltenden Formulierungen eine Ausrüstung von 60 cm × 90 cm großen und 87 g schweren Baumwolljerseystücken im Foulardverfahren. Hierzu wurde das Baumwollmaterial 5 bis 10 Sekunden vollständig in die jeweilige Formulierung eingetaucht, nach Zwangsapplikation geschleudert und bei 120°C, 3 Minuten getrocknet.

[0030] Nachfolgend wurden die Lappen geteilt und jeweils eine Hälfte fünf maschinellen Waschzyklen in Gegenwart eines Feinwaschmittels (1,7 g Waschmittel/Liter Waschflotte) unterzogen. Jeder Waschzyklus dauerte 25 Minuten, die Waschtemperatur betrug 40°C.

[0031] An den ungewaschenen und gewaschenen Textilstücken wurde die Hydrophilie (hierunter ist die Einzichzeit eines Wassertropfens in Sekunden zu verstehen) bestimmt und zusätzlich von 10 Testpersonen der Griff bewertet.

	Hydrophilie (s)	Griff
Beispiel 1 ausgerüstet; ungewaschen	<3	glatt, flach, weich
Beispiel 1 ausgerüstet; 5 x gewaschen	1	glatt, flach
Beispiel 2 ausgerüstet ; ungewaschen	<3	glatt, weich
Beispiel 2 ausgerüstet; 5 x gewaschen	1	flach, mittelweich
Vergleichsbeispiel*; ungewaschen	1	glatt, flach
US 5807956/US 5981681; 5 x gewaschen	1	Hart

\* gemäß US 5 807 956/US 5 981 681

[0032] Die Ergebnisse zeigten, daß die erfindungsgemäß ausgerüsteten Textilmaterialien auch nach 5 Waschzyklen noch über die gewünschte Eigenschaftskombination aus Hydrophilie, ausgedrückt durch eine sehr kurze Tropfeneinziehzeit, und dem silicontypischem Griff verfügten.

#### Beispiel 4

[0033] Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1® sowie des in Beispiel 2 beschriebenen Siliconquats unterworfen.

[0034] Folgende Randbedingungen wurden eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
5 Streifengewicht (g)	13,06	13,00	12,93
Wassermenge (ml)	665	653	640
10 Detergenz	0,65g Ariel Futur®	0,65g Ariel Futur®	0,64g Dash 2 in 1®
Beispiel 2	0,2 g	-	-
15 Note Ø	1,6	2,4	2,0

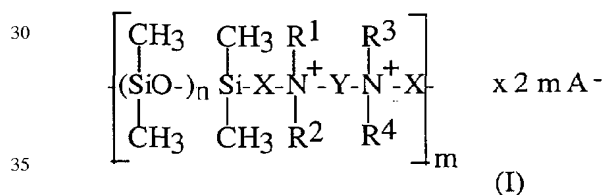
[0035] Das Wasser wurde auf 60°C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich die Verbindung gemäß Beispiel 2 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen 5mal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

[0036] 13 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf Weichheit des Griffs hin, wobei die Note 1 dem weichsten Streifen und die Note 3 dem am härtesten Streifen zugeteilt wurde.

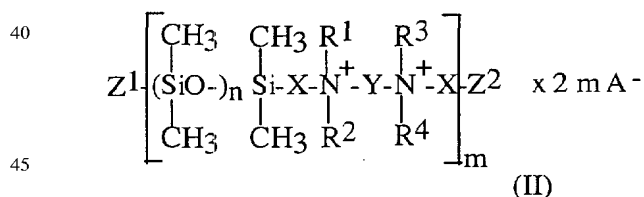
[0037] Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,6. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,4 und der bentonitbehandelte Streifen 3 mit 2,0 bewertet.

#### Patentansprüche

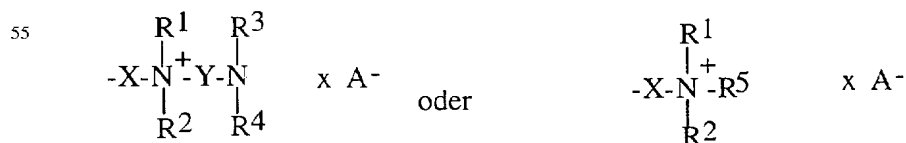
1. Verfahren zur Herstellung polyquarternären Polysiloxan-Polymeren gemäß der allgemeinen Formel (I) oder (II)



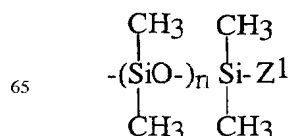
und/oder linearen Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann, Z<sup>1</sup> ein H, OH, ein Alkyl- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

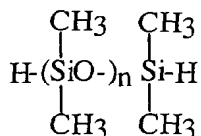


hat, wobei R<sup>5</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, Z<sup>2</sup> die Gruppe

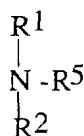




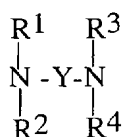
$R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und C1-C4-Alkylreste oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste  $R^1$  und  $R^3$  oder  $R^2$  und  $R^4$  Bestandteile eines verbrückenden Alkylrestes sein können,  $A^-$  ein anorganisches oder organisches Anion ist,  $n$  5 bis 20 und,  $m$  ganze Zahl  $\geq 1$ , **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Synthese  $\alpha, \omega$ -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel



mit, bezogen auf SiH-Gruppen 1,0 bis 1,5 mol eines Epoxides, mit endständiger olefinischer Bindung, worin das Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome besitzt und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C umgesetzt wird, der Überschuß an olefinischem Epoxid entfernt, und das Reaktionsprodukt mit einer Mischung aus einem tertiären Amin der Formel



und einem di-tertiären Amin der Formel



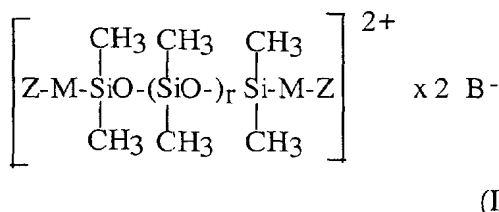
in Gegenwart von Säuren HA bei 40 bis 120°C umgesetzt wird, und das molare Verhältnis von Epoxidgruppen zu tertiären Aminogruppen und zu den Säuren HA 1 : 1 : 1 beträgt.

2. Verfahren zur Herstellung polyquaternären Polysiloxan-Polymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung von tertiären und di-tertiären Amin bezogen auf die Aminogruppen, in einem molaren Verhältnis von 0,001 : 0,999 bis 0,9 : 0,1 zueinander eingesetzt werden.

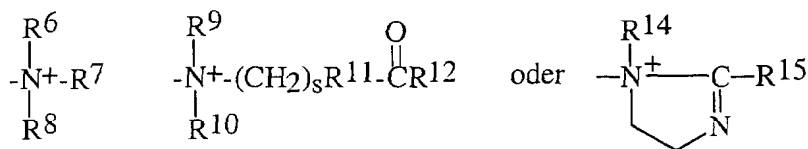
3. Verfahren zur Herstellung polyquaternären Polysiloxan-Polymeren gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der Aminogruppen von tertiären Aminen zu di-tertiären Aminen 0,001 : 0,999 bis 0,5 : 0,5 und bevorzugt 0,01 : 0,99 bis 0,2 : 0,8 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung von polyquaternären Polysiloxan-Polymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäre Amin bevorzugt solche aus der Gruppe bestehend aus Trimethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylpropylamin, Dimethylbutylamin, Dimethylhexylamin, Dimethyloctylamin, Dimethyldecylamin, Dimethyldodecylamin, Dimethyltetradecylamin, Dimethylhexadecylamin, Dimethyl-octadecylamin verwendet werden.

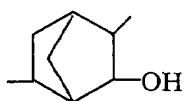
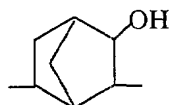
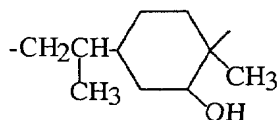
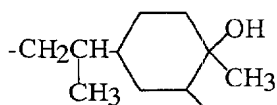
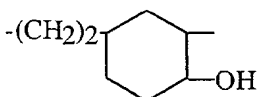
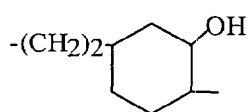
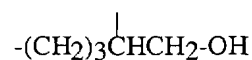
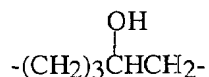
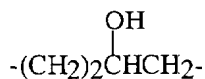
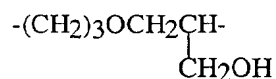
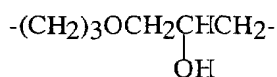
5. Waschbeständige diquaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (III),



worin Z der Rest



$R^6, R^7, R^8$  C1-C22-Alkylreste oder C2-C22-Alkylenreste, worin die Alkyl- oder Alkylenreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste  $R^6, R^7, R^8$  mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,  $R^9, R^{10}, R^{12}, R^{14}, R^{15}$  C1-C22-Alkylreste oder C2-C22-Alkylenreste, worin die Alkyl- oder Alkylenreste Hydroxylgruppen aufweisen können,  $R^1$ -O- oder -NR<sup>13</sup>- Rest,  $R^{13}$  C1-C4-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest oder Wasserstoffrest, S 2 bis 4, M ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe



worin das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist, r eine Zahl von 0 bis 200 und B ein anorganisches oder organisches Anion ist.

6. Verwendung der waschbeständigen hydrophilen Weichmacher auf Basis polyquarternären Polysiloxan-Polymeren gemäß Anspruch 1 oder 3 als Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in aus nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche.

7. Verwendung der waschbeständigen hydrophilen Weichmacher auf Basis polyquarternärer Polysiloxan-Polymeren gemäß Anspruch 1 oder 3 zur Erstausrüstung von Fasern und Textilien.

8. Verwendung der waschbeständigen hydrophilen Weichmacher auf Basis polyquarternären Polysiloxan-Polymeren gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Waschen, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen.